



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Prihlášené 03 12 80
(21) (PV 8421-80)

(40) Zverejnené 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

214985

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 15/02
C 07 F 9/50

(75)

Autor vynálezu

VANČOVÁ VLASTA ing. CSc., ONDREJKOVIČOVÁ IVETA ing., BRATISLAVA

(54) **Spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tribromoželezitého komplexu**

Spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid) tribromoželezitého komplexu spadá do odboru organickej syntézy. Rieši spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tribromoželezitého komplexu tak, že bromid železitý FeBr_3 reaguje s trifenylfosfánom PPh_3 v mólovom pomere 1:2 v roztoku acetonitrilu za prívádzania molekulárneho kyslíka pri teplotách 15 až 80 °C, ďalej sa ochladením vzniknuté kryštáliky odsajú, prekryštalizujú a sušia.

Vynález sa týka spôsobu prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tribromoželezitého komplexu vzorca $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$, kde Ph značí fenyl.

Táto zlúčenina sa používa ako katalyzátor pri oxidácii trifenylyfosfánu molekulárnym kyslíkom podľa čsl. autorského osvedčenia č. 205 483 a zároveň je potenciálnym katalyzátorom oxidácie rôznych substrátov ako trifenylarzánu, olefinov, alkylbenzénov. Zlúčenina zloženia $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$ sa doteraz pripravuje podľa J. Chem. Soc. (A) 1971, 859 priamou reakciou FeBr_3 s trifenylyfosfánoxidom OPPh_3 , kde Ph zde i ďalej značí fenyl. Nevýhodou tohto spôsobu prípravy je použitie OPPh_3 , ktorý je nutné pripraviť oxidáciou PPh_3 , ako je popísané v publikáciách Handbuch der präparativen Chemie, Stuttgart 1937 alebo J. Amer. Chem. Soc. 84, 3093 (1962); 95, 4847 (1973) a ďalších.

Uvedená nevýhoda je odstránená u tohto vynálezu spôsobu prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tribromoželezitého komplexu $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$, ktorého podstatou je reakcia bromidu železitého FeBr_3 s trifenylyfosfánom PPh_3 v mólovom pomere 1:2 za ich rozpustenia v acetonitrile a za privádzania molekulárneho kyslíka pri teplotách od 15 do 80 °C, ďalej sa roztok ochladí, kryštálky sa odsajú a čistia rekryštalizáciou z benzénu a vysušia sa.

Pri koncentrácii bromidu železitého FeBr_3 0,125 M v acetonitrile pri dodržaní uvedeného mólového pomeru sa dá získať komplex $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$ v 200 cm³ objeme acetonitrilového roztoku pri intenzívnom prebublávaní roztoku dikyslíkom už za 10 h. Vedľajšie produkty reakciou nevznikajú. Vylúčená látka sa čistí rekryštalizáciou z benzénu a odstránením rozpúšťadla vo vákuovej sušiarni.

Pri použití nadbytku trifenylyfosfánu vzniká okrem $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$ tiež nadbytočný OPPh_3 .

Predmet vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch riešenia.

Príklad 1

Do reakčnej nádoby temperovanej na teplotu 50 °C a vypláchnutej molekulárnym kyslíkom

sa vloží 5.10⁻⁴ mólov bezvodého bromidu železitého FeBr_3 a po jej pripojení k aparátúre na meranie spotreby O_2 pri konštantnom atmosférickom tlaku sa injekčnou striekačkou nadáva 10 cm³ 10⁻¹ M roztoku trifenylyfosfánu PPh_3 v acetonitrile. Sledovaním závislosti spotreby molekulárneho kyslíka od času sa zistilo, že oxidácia PPh_3 na OPPh_3 prebehla za dve hodiny. Po ochladení z reakčného roztoku vykryštalizovala zlúčenina, ktorú sme identifikovali ako bis(trifenylfosfánoxid)tribromoželezitý komplex zloženia $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$. Infračervenou spektroskopiou boli nájdené pásy charakteristické pre $\text{FeBr}(\text{OPPh}_3)_2$: $\nu(\text{P-O})$ 1149 cm⁻¹; $\nu_3(\text{FeBr})_4^-$ 290 cm⁻¹. Uvedené vlničky charakteristických pásov sú zhodné s hodnotami nájdenými v literatúre J. Chem. Soc. (A) 1971, 859 a J. Chem. Soc. (A), 1970, 1352.

Príklad 2

Do temperovanej reakčnej nádoby (teplota 80 °C) sa vloží 2,5.10⁻² mólov bezvodého FeBr_3 , pridá sa 5.10⁻² mólov PPh_3 a 200 cm³ acetonitrilu a za stáleho miešania sa zavedie prúd dikyslíka. Oxidácia PPh_3 na OPPh_3 kvantitatívne prebehne cca za 10 h. Vzniknutý $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$ po ochladení roztoku vykryštalizoval v podobe hnedočervených kryštálikov, ktoré sa vyčistili rekryštalizáciou z benzénu a odstránením rozpúšťadla vo vákuovej sušiarni. Čistota preparátu sa zisťovala elementárnou analýzou a teplotou topenia.

Výsledky analýzy $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$:

Fe — vyp. 6,55 %; naj. 6,49 %;
Br — vyp. 28,13 %; naj. 28,26 %;
C — vyp. 50,74 %; naj. 51,12 %;
H — vyp. 3,55 %; naj. 3,80 %.

Teplota topenia: 174—175 °C

Výťažok bol 75 %-ný.

Zlúčenina vzorca $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$ pripravená spôsobom podľa vynálezu je čistá a využíva sa ako katalyzátor pri oxidácii trifenylyfosfánu dikyslíkom.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tribromoželezitého komplexu vzorca $\text{FeBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$, kde Ph značí fenyl, vyznačujúci sa tým, že sa bromid železitý FeBr_3 reaguje s trifenylyfosfánom PPh_3 v mólovom pomere 1:2 v roztoku

acetonitrilu za privádzania molekulárneho kyslíka pri teplotách 15 až 80 °C, ďalej sa ochladením vzniknuté kryštálky odsajú, prekryštalizujú a sušia.